

Octrooiraad



[10] c **Octrooi** [11] **153991**

Nederland

[19] NL

[54] Inrichting voor het in vloeibare toestand opslaan van koolwaterstoffen en koolwaterstofmengsels met een kookpunt omstreeks kamertemperatuur of lager.

[51] Int. Cl.²: F17C11/00.

[73] Octrooihouder(s): S.T. DUPONT, SOCIETE ANONYME te Parijs.

[74] Gem.: Ir. A. Siedsma c.s. te 's-Gravenhage.

[21] Aanvraag Nr. 7212373.

[22] Ingediend 12 september 1972, 24 uur.

[32] Voorrang ingeroepen vanaf 13 september 1971 en 6 juni 1972,

[33] Land(en) van voorrang: Frankrijk (FR),

[31] Nummer(s) van de voorrangsaanvraag(n): Nrs. 7132946 en 7220346.

[23] --

[61] --

[62] --

[43] Ter inzage gelegd 15 maart 1973.

[44] Openbaargemaakt 15 juli 1977.

[45] Uitgegeven 15 december 1977.

Dagtekening 16 november 1977.

INRICHTING VOOR HET IN VLOEIBARE TOESTAND OPSLAAN VAN KOOLWATERSTOFFEN EN KOOLWATERSTOFMENGSELS MET EEN KOOKPUNT OMSTREEKS KAMERTEMPERATUUR OF LAGER.

De uitvinding heeft betrekking op een inrichting voor het in vloeibare toestand opslaan van koolwater-
5 stoffen en koolwaterstofmengsels met een kookpunt omstreeks kamertemperatuur of lager, voorzien van een
reservoir met één of meer toe- en afvoeropeningen waardoor de opgeslagen vloeistof kan ontwijken, welk
reservoir ten minste ten dele is gevuld met een vast polymeer. Een dergelijke inrichting is bekend uit het
Britse octrooischrift 1.010.986. Deze is voorzien van een ten opzichte van de vloeistof die opgeslagen dient
te worden inerte vulling van een schuimvormige kunststof met open cellen. Deze vulling verdeelt het reservoir
10 in een groot aantal kleine, onderling verbonden ruimten, zodat de opgeslagen vloeistof niet meer vrij
beweeglijk is, wat in wezen ook bekend is uit het Franse octrooischrift 1.178.348. De hoeveelheid opgeslagen
vloeistof is echter in dit geval kleiner dan bij opslag van vloeistof zonder gebruik te maken van een schuim
met open cellen; bovendien maakt een dergelijke opslagwijze het niet mogelijk hulporganen voor drukverlaging
dat wil zeggen drukreducerventielen, achterwege te laten, zodat men deze laatstgenoemde opslagwijze tot nog
15 toe niet praktisch heeft toegepast, bijvoorbeeld voor de voeding van gasaanstekers uit een reservoir met in
vloeibare toestand gebracht, brandbaar gas.

De uitvinding verschaft nu een inrichting, waarin het polymeer in geringe mate verknoopt is en een
glasovergangstemperatuur van ten hoogste 50°C heeft, ten opzichte van welk polymeer de te bewaren koolwaterstof
zich gedraagt als een zwelmiddel, dat het polymeer zich ten minste nabij een der afvoeropeningen bevindt en
20 wel zodanig, dat de opgeslagen vloeistof bij het uitstromen door die opening ten minste een laagje van het
polymeer moet passeren, welk reservoir ten minste ten dele is gevuld met de te bewaren koolwaterstof en dat de
oplosbaarheidsparameters van deze koolwaterstof en van het polymeer 0,2-2,0 van elkaar verschillen.

Het is bekend, dat verschillende vloeistoffen bepaalde polymeren kunnen doen zwellen; het oplosmiddel
werkt daarbij in op de intermoleculaire bindingen of "bruggen" tussen de verschillende polymeerketens, zonder
25 dat het polymeer volledig oplost. Het polymeer heeft na de inwerking van een dergelijke, als zwelmiddel
werkende vloeistof de vorm van een gel, doch herkrijgt na verwijdering van de vloeistof zijn oorspronkelijke
eigenschappen. De deze eigenschap vertonende polymeren zijn uitvoerig in de literatuur beschreven; het betreft
hier polymeren met dwarsbindingen, die in afwezigheid van deze bindingen in het desbetreffende oplosmiddel
zouden oplossen doch als gevolg van de aanwezigheid van deze bindingen een zwellen vertonen en overgaan in
30 gelen, totdat de osmotische krachten in evenwicht komen met de elastische krachten van het netwerk. De bruggen
tussen de verschillende polymeerketens kunnen daarbij bestaan uit covalente bindingen, ionische coördinatie-
bindingen, waterstofbruggen of uit kristallieten.

De in aanmerking komende polymeren dienen een oplosbaarheidsparameter te hebben, welke 0,2 tot 2,0 en bij
voorkeur ongeveer 0,5 afwijkt van die van de vloeistof die moet worden opgeslagen.

35 Zo kunnen bijvoorbeeld de polysiloxanen, die een oplosbaarheidsparameter van 7,3 vertonen, worden
toegepast voor de opslag van vloeibaar butaan, waarvan de oplosbaarheidsparameter 6,75 bedraagt. De hier
gebruikte term "oplosbaarheidsparameter" is een in de literatuur beschikbare materiaalconstante. Voor een
definitie en voor bepalingsmethoden ervan kan worden verwezen naar J. Brandrup en E.H. Immergut "Polymer
Handbook" IV 341-368.

40 Het door de opgeslagen vloeistof en een aan de bovenstaande eisen voldoende polymeer gevormd gel vertoont
de verrassende eigenschap dat het de vloeistof slechts in gasvorm afstaat.

Een eerste voordeel van de inrichting volgens de uitvinding is, dat de aanwezigheid van een gel in het
reservoir het mogelijk maakt, dit laatstgenoemde zowel in de vorm van een vast reservoir als in de vorm van
een beweegbaar reservoir uit te voeren.

45 Een tweede voordeel berust op het feit, dat de vloeistof uitsluitend in gasvorm vrijkomt, wat het mogelijk
maakt inrichtingen voor het overvoeren van de stof uit de vloeibare fase in de gasfase achterwege te laten.

Een derde voordeel houdt verband met de hoeveelheid vloeistof, welke in een reservoir van gegeven
afmetingen kan worden opgeslagen. Proefnemingen teneinde de hoeveelheid vloeibare, vluchtige koolwaterstoffen
vast te stellen, welke kan worden opgeslagen in een leeg reservoir, in hetzelfde, doch een hoeveelheid poreus
50 materiaal bevattend reservoir en in hetzelfde, nu echter een polymeer volgens de uitvinding bevattend
reservoir, hebben uitgewezen, dat toepassing van de inrichting volgens de uitvinding het mogelijk maakt, om
onder overigens gelijke omstandigheden grotere hoeveelheden vloeistof op te slaan.

De opnamecapaciteit van een polymeer kan nog worden vergroot door het uitvoeren van ten minste een
absorptie-desorptie-cyclus. Deze behandeling wordt bij voorkeur uitgevoerd met dezelfde vloeistof als
55 opgeslagen dient te worden, hoewel ook een daarvan verschillende kan worden gebruikt.

Deze vergroting van de mate van absorptie van de polymeren kan veroorzaakt worden door de extractie met
het zwelmiddel van in het polymeer aanwezige oplosbare stoffen die er meestal aan toegevoegd worden om het
bepaalde mechanische of chemische eigenschappen te verlenen.

Het is duidelijk, dat de inrichting volgens de uitvinding de voordelen handhaaft van de opslaginrichtingen voor vloeistoffen welke voorzien zijn van sponsachtige dragers, te weten de stabilisatie van de opgeslagen vloeistof en de mogelijkheid het opslagreservoir in een willekeurige stand te gebruiken.

Ten opzichte van de bekende inrichtingen biedt de werkwijze volgens de uitvinding bovendien het voordeel, dat de afgifte beter vertraagd wordt, zodat in het geval van gemakkelijk brandbare vloeistoffen de kans op explosies wordt verminderd.

Bij het uitvoeren van verbrandingsproeven met een koolwaterstof en met diezelfde koolwaterstof opgeslagen in diverse bekende produkten zoals katoenvezels, polyurethanschuim en ook in produkten welke aan de eisen volgens de uitvinding voldoen is gebleken, dat overigens gelijke hoeveelheden van die koolwaterstof het langst branden indien ze aanwezig zijn in de laatstgenoemde produkten.

Een verder voordeel is dat de druk van de gasatmosfeer boven de in het reservoir opgeslagen vloeistof lager is dan die in een reservoir met vloeibaar gemaakt gas alleen of in een reservoir met gas en katoen of met gas en schuim met open cellen. Hierdoor is het in vele gevallen mogelijk het reduceerventiel achterwege te laten, dat gewoonlijk aanwezig is tussen de hoeveelheid opgeslagen gas en de verbruiksinrichting.

Een zeer belangrijke toepassingsmogelijkheid wordt gevormd door met een hoeveelheid opgeslagen brandbaar gas werkende inrichtingen, zoals de sigarettenaanstekers en dergelijke, gaslampen en gasverwarmings-richtingen, waarbij vloeibaar gemaakte koolwaterstoffen als brandstof dienen, in het bijzonder alifatische koolwaterstoffen zoals butaan, propaan en pentaan, welke afzonderlijk of als mengsel kunnen worden gebruikt en de eigenschap vertonen, dat zij bij sommige polymeren de genoemde zwelling kunnen veroorzaken.

Dergelijke inrichtingen zijn bij voorkeur voorzien van een reservoir, waarin het polymeer een membraan vormt dat ten minste een deel van de binnenwanden van het reservoir bedekt. Dit membraan is dan in het bijzonder aangebracht tussen de opgeslagen vloeistof en de of elke afvoeropening, zodat een groot volume voor het opslaan van vloeistof overblijft. Dit kan in het bijzonder goed worden uitgevoerd door toepassing van een buisvormig element dat verbonden is met de of elke afgifte-opening, welk buisvormig element ten minste één boring vertoont die afgesloten is met het polymeer.

De voor de in de vloeibare toestand opgeslagen koolwaterstoffen gebruikte polymeren kunnen worden onderscheiden in zeven grote groepen:

- polysiloxanen
- natuurlijke of synthetische polyisoprenen
- polyalkenen met dwarsbindingen, verkregen door bestraling of met peroxyden,
- polyalkylstyrenen met dwarsbindingen,
- blokpolymeren waarvan ten minste één bestanddeel een grote affiniteit voor het oplosmiddel toont,
- polymethylpentenen en
- butylrubber met een geringe verknoping.

Het gebruikte polymeer kan in vaste toestand in de opslagruimte gebracht worden. Het kan ook gepolymeriseerd worden in de opslagruimte die tevoren gevuld is met het vloeibare te verspreiden produkt. Deze laatste uitvoeringsvorm van de uitvinding kan zeer goed voor bepaalde toepassingen gebruikt worden (vervaardiging van niet opnieuw vulbare gaspatronen voor gasaanstekers e.d.).

Uit de voorbeelden blijkt duidelijk de verscheidenheid van polymeren die gebruikt kunnen worden onder verschillende fysische omstandigheden en tevens de talrijke toepassingen van de inrichtingen volgens de uitvinding, zowel de opslag van vloeibaar gemaakte produkten als bij kamertemperatuur normaal vloeibare produkten.

Bij de toepassing biedt de uitvinding verrassende voordelen die geenszins evident waren voor de vakman. Deze voordelen zullen nu worden toegelicht.

Het is direct duidelijk dat in de inrichtingen volgens de uitvinding de voordelen worden gehandhaafd van de opslagmethoden van vloeistoffen met sponsachtige dragers, te weten de stabilisatie van de opgeslagen vloeistof en de mogelijkheid het opslagreservoir in een willekeurige stand te gebruiken.

Ten opzichte van het bekende biedt de uitvinding bovendien het voordeel dat de afgifte beter vertraagd wordt, zodat in het geval van gemakkelijk brandbare vloeistoffen de kans op explosies wordt verminderd.

Ter illustratie van de door de uitvinding verschafte verbetering is een aantal verbrandingsproeven uitgevoerd met butaan, en wel met butaan alleen, butaan opgeslagen in polyurethan met open cellen, opgeslagen in katoen, opgeslagen in elastomeerschuim RTV met gesloten cellen of in elastomeren van de CAF-soort.

Al deze proeven zijn uitgevoerd in de open lucht en het eenzelfde hoeveelheid butaan. De gebruikte dragers hadden alle een dikte van 1 cm en vertoonden aan het begin van de proef eenzelfde verdampend oppervlak als het butaan alleen.

Onder deze omstandigheden waren de resultaten, uitgedrukt in coëfficiënt van de verbrandingsduur van butaan alleen, de volgende:

- butaan alleen: 1,0
- butaan in polyurethanschuim met open cellen: 1,4
- butaan in katoen: 1,9
- butaan in elastomeerschium RTV met gesloten cellen: 2,5 .
- butaan in compactelastomeer van de soort CAF: 3,0

5

Een tweede voordeel van de uitvinding is dat de druk van de gasatmosfeer boven de in het reservoir opgeslagen vloeistof lager is dan die in een reservoir met vloeibaar gemaakt gas alleen of in een reservoir met gas en katoen of met gas en schuim met open cellen.

De proeven die zijn uitgevoerd om dit aan te tonen zijn sterk beïnvloed door variabelen die niet nauwkeurig geïdentificeerd konden worden (waarschijnlijk variaties in samenstelling van zowel de vloeistoffen als van de elastomeren).

Zelfs indien men de niet-reproduceerbare gunstige resultaten uitsluit ten einde slechts de gemiddelde verkregen resultaten te behouden, constateert men niettemin dat de uitvinding aanzienlijke voordelen biedt. Dit bewijzen de volgende cijfers die betrekking hebben op de waarde, in baren, bij een temperatuur van 25°C van de relatieve druk van de gasatmosfeer in een opslagreservoir dat een vloeibaar gemaakt mengsel van koolwater-

15

stoffen van 79,0 gew.% n-butaan, 19,0 gew.% isobutaan, 1,0 gew.% propaan, 0,5 gew.% ethaan en 0,5 gew.% pentaan en buteen bevat:

- met het mengsel alleen: 1,65
- met dit mengsel en een polyurethanschuim met open cellen: 1,65
- met dit mengsel en katoen: 1,65
- met dit mengsel en een elastomeerschium RTV met gesloten cellen: 1,51
- met dit mengsel en een compactelastomeer CAF: 1,45.

20

Opgemerkt dient te worden dat proeven hebben uitgewezen dat het verschil tussen de drukken van de gasatmosfeer bij de inrichtingen volgens de uitvinding en de gebruikelijke nog groter is voor reservoirs met een afvoer van constante doorsnede.

25

Ten slotte wordt volgens de uitvinding het voordeel verkregen dat de verbrandingsinrichting direct gevoed kan worden zonder tussenschakeling van een inrichting voor het omzetten van de vloeibare in de gasfase.

Een ander voordeel van de uitvinding is dat mogelijk de stroombegrenzer achterwege kan blijven die normaal is opgenomen in de voedingsleiding van de verbrandingsinrichting om slechts een regelinrichting te behouden die ter beschikking van de gebruiker staat. Voor het bepalen van de uitstroomsnelheid van opgeslagen, vloeibaar gemaakt gas en de druk ervan in tegenwoordigheid van diverse absorptiestoffen werd telkens 30 g butaan gebracht in een gesloten aluminium reservoir, dat geplaatst was in een thermostaat van 25°C.

30

Het reservoir was voorzien van een manometer en van een afsluitbare leiding naar een debietmeter.

In het reservoir werden behalve butaan achtereenvolgens gebracht proef

35

- a -
- b 6 g polybuteen-1 schuim
- c 5 g softlon SBN30 schuim
- d 10 g RTV-10558 schuim
- e 10 g CAF-3 THIXO schuim

40

Het polybuteen-1 schuim werd door aanvraagster bereid, Softlon SBN30 is een produkt van Sekisui en RTV 10558 en CAF-3 THIXO zijn produkten van Rhône-Poulenc.

Bij elke proef werd het debiet van het vrijgekomen gas en de druk in afhankelijkheid van de tijd geregistreerd.

De 20 verkregen resultaten zijn in de diagrammen weergegeven. Uit deze diagrammen blijkt, dat tijdens de desorptie de druk en het debiet bij aanwezigheid van alleen butaan praktisch constant zijn. Daarentegen is de verdampingsnelheid bij aanwezigheid van een absorptiemiddel duidelijk lager, zodat de kans op ongelukken wordt verminderd.

45

De tekening toont enige uitvoeringsvormen van een opslaginrichting voor een vloeibaar gemaakt verbrandingsgas waarbij de voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast.

50

Fig. 1 toont een verticale doorsnede door een eerste uitvoeringsvorm,

fig. 2, 3, 5 en 6 tonen respectievelijk met fig. 1 overeenkomende doorsneden door vier andere uitvoeringsvormen en

fig. 4 en 7 tonen details van andere uitvoeringsvormen.

In de in fig. 1 weergegeven uitvoeringsvorm bevat een eenmalig bruikbaar, hol voorwerp 1 een groot aantal stukken 2 van een vast elastomeer, ten opzichte waarvan het vloeibaar gemaakte, brandbare gas dat opgeslagen moet worden zich gedraagt als een zwelmiddel. Een gat 3 aangebracht in het bovendee van het lichaam 1 maakt het mogelijk een gasbrander te voeden zonder tussenschakeling van een ontspaninrichting.

55

In de gewijzigde uitvoeringsvorm volgens fig. 2 is het holle voorwerp 4 door een rooster, door gaas of in het algemeen door een drager 7 met gaten gescheiden in twee afzonderlijke kamers 5 en 6 die dus met elkaar in verbinding staan. Een vulventiel 8 is aangebracht in de onderzijde van het voorwerp 4 en maakt het mogelijk de kamer 5 te vullen met een vloeibaar gemaakt, brandbaar gas. Deze vloeistof gaat door de drager 7 en drenkt een vast, polymeer materiaal dat aanwezig is in de kamer 6. Een (niet-getekende) brander wordt gevoed met brandbaar gas door een in de bovenzijde van het voorwerp 4 aangebrachte opening 9.

De uitvoeringsvorm volgens fig. 3 vloeit direct voort uit die volgens fig. 2. Het holle voorwerp 10 is in twee kamers 11 en 12 verdeeld door een rooster 13 of dergelijk scheidsorgaan, maar het elastomeer dat gedrenkt moet worden in vloeibaar gemaakt gas wordt gevormd door een eenvoudig membraan 14 dat tegen het rooster 15 gehouden wordt door een ring 15, die geklemd is in een inwendige schroef in het voorwerp 10. Het rooster rust zelf tegen een schouder aan de binnenwand van het reservoir. De kamer 11 die met vloeibaar gemaakt gas gevuld kan worden door een ventiel 16 heeft een veel groter volume dan in de in fig. 2 weergegeven uitvoeringsvorm, terwijl de met de afgifte-opening 17 in verbinding staande kamer 12 een minimaal volume heeft. Het membraan 14 waarborgt een continue gasafgifte doordat het dit vrijmaakt aan de zijde van de opening 17, terwijl het aan de andere zijde een hoeveelheid vloeibaar gemaakt gas absorbeert, welke hoeveelheid al of niet gelijk kan zijn aan de hoeveelheid afgegeven gas.

Fig. 4 toont een detailtekening van een variant van de inrichting volgens fig. 3, waarin het elastomeer membraan 14a het rooster 13a omgeeft.

In de uitvoeringsvorm volgens fig. 5 bestaat het holle voorwerp 18 uit een hoofdkamer 19, die men met vloeibaar gemaakt gas kan vullen door het ventiel 20. Dit vloeibaar gemaakte gas drenkt een polymeer materiaal dat een buisvormig element 21 van gaas vult, welk element verbonden is met de afgifte-opening 22.

Zoals weergegeven in fig. 7 kan het buisvormige element 21 van gaas vervangen zijn door een buis 23 van een willekeurig materiaal, die geen polymeer bevat maar boringen vertoont die gesloten zijn met een geschikte macromoleculaire stof 24.

Ten slotte omvat de opslagruimte 25 in de uitvoeringsvorm volgens fig. 6 slechts één enkele kamer 26, waarvan de binnenwanden met uitzondering van het deel grenzend aan de vulopening 27 bekleed zijn met een laag 28 vast polymeer, ten einde een soort zak te vormen waarin de vloeistof door de opening 27 gebracht kan worden. Het gas wordt direct vrijgemaakt door het membraan 28 ter plaatse van de afgifte-opening 29.

Wanneer een opslagruimte van de soort zoals hiervoor beschreven dient voor het voeden van een inrichting voor het verbranden van gas kan deze één geheel vormen met deze inrichting en gevuld worden met vloeibaar gemaakt gas, zowel direct door een vulopening als door middel van een "patroon" gevormd door een element van een macromoleculaire stof met een geschikte vorm en volume, welk element tevoren verzadigd is met vloeibaar gemaakt gas. Het is ook mogelijk losneembare ruimten te gebruiken die wegwerpvullingen vormen.

35 Voorbeeld I.

Dit voorbeeld dient ter illustratie van het feit dat slechts zwak verknoopte polymeren gebruikt kunnen worden voor het uitvoeren van de uitvinding.

Drie soorten polymeren zijn gebruikt voor dit deel: ten eerste polystyreen zonder dwarsbindingen, vervaardigd door Société Shell, ten tweede een polystyreen met 2% dwarsbindingen (korrels in de handel onder de naam "Ionac") en ten derde polytertiairbutylstyreen met 0,025% dwarsbindingen, vervaardigd door Société DOW en in de handel onder de naam "Imbiber Bead DPR 171-71". De proeven zijn uitgevoerd door de monsters gedurende een etmaal onder te dompelen in een grote overmaat vloeibaar n-butaan of vloeibaar pentaan. Vervolgens wordt de overmaat vloeistof verwijderd en de verhouding bepaald tussen het gewicht door het polymeer geabsorbeerde vloeistof en het aanvankelijke gewicht van het polymeer (verhouding aangeduid met "inhoud van het polymeer"). De verkregen resultaten zijn samengevat in tabel A.

T a b e l A

50	polymeer	proef met n-butaan		proef met pentaan	
		uiterlijk van polymeer	inhoud van polymeer	uiterlijk van polymeer	inhoud van polymeer
55	polystyreen onverknoopt	lost op	0,2	lost op	0,0
	polystyreen met 2% dwarsbindingen	ongewijzigd	0,0	ongewijzigd	0,0

T a b e l A (vervolg)

	polymeer	proef met n-butaan		proef met pentaan	
		uiterlijk van polymeer	inhoud van polymeer	uiterlijk van polymeer	inhoud van polymeer
5	poly-tert-butyl- styreen met 0,025% dwarsbindingen				
10		zwellling	11,4	zwellling	20,0 (na 7 dagen)

V o o r b e e l d II

- 15 Dit voorbeeld toont verschillende uitvoeringsvormen van de uitvinding met polymeren die behoren tot elk van de bovengenoemde soorten. De gebruikte polymeren zijn de volgende:
- 1) polysiloxanen: 1a) schuim met gesloten cellen van geringe dichtheid, vervaardigd door "Silicone Engineering Ltd"
- 2a) schuim RTV 558 (afkorting van "Room Temperature Vulcanizing"),
- 20 2) polyisopreen: isopreenschuim met gesloten cellen, vervaardigd door Shell (handelsaanduiding Latex 700),
- 3) polyolefinen met dwarsbindingen:
- 3a) dwarsbindingen door peroxyde: polyetheen vervaardigd door Sekisui, Japan (handelsaanduiding Softlon BN-30)
- 3b) dwarsbindingen door bestraling: polyetheen vervaardigd door Furakawa Electric, Japan (handelsaanduiding: Minicel L-200),
- 25 4) polyalkylstyrenen met dwarsbindingen: polytertiairbutylstyreen, vervaardigd door DOW (handelsaanduiding: Imbiber Bead XE - 0100.31) met 0,025% dwarsbindingen,
- 5) blokcopolymeren van styreen en alkeen, vervaardigd door Shell, van hetzelfde soort als de "Kraton"-produkten van deze maatschappij (handelsaanduiding GXT 0650)
- 30 6) polymethylpenteen: produkt van I.C.I. met de handelsaanduiding TPX RT 20,
- 7) butylrubber met geringe verknoping: produkt dat onder de handelsaanduiding Polysar Butyl XL-20, wordt verkocht door Polysar Polymer Corp. Ltd., Canada.
- De proeven zijn met alle monsters uitgevoerd door ze een etmaal onder te dompelen in vloeibare n-butaan (uitgezonderd het monster 7, dat is ondergedompeld in 20 gew.% n-butaan en 80 gew.% isobutaan) of in vloeibaar
- 35 pentaan. Evenals in voorbeeld I is na verwijdering van de overmaat vloeistof het uiterlijk en de inhoud van het polymeer waargenomen. De resultaten zijn samengevat in tabel B.

T a b e l B

	polymeer monster	proef in n-butaan		proef in pentaan	
		uiterlijk van polymeer	inhoud van polymeer	uiterlijk van polymeer	inhoud van polymeer
40					
45	1 a	zwellling	9,0		
	1 b	zwellling	7,0		
	2	zwellling	5,0		
	3 a	ongewijzigd	10,0	ongewijzigd	11,5
	3 b	zwellling	10,5	zwellling	10,2
50				(+ 35%)	
	4	zwellling	11,3	zwellling	16,0
	5	zwellling	3,4	gel	5,9
	6	zwellling	1,7		
	7	zwellling *	2,16		
55					

* in 20 gew.% butaan + 80 gew.% i-butaan

In de nu volgende voorbeelden verstaat men onder "extractie" een bewerking die bestaat uit driemaal behandelen met een overmaat butaan tot een volledige verzadiging voor het gebruik van het polymeer voor het opslaan, afgezien van het feit of de vloeistof die opgeslagen moet worden butaan is of niet. Men verstaat onder "geëxtraheerd polymeer" een aldus behandeld polymeer.

5

V o o r b e e l d III.

Dit voorbeeld heeft betrekking op een geval dat het opgeslagen produkt vloeibaar butaan is.

Drie opslagproeven zijn uitgevoerd bij 20°C gedurende 20 uur met drie verschillende polymeren, respectie-

10

velijk:

1) CAF 3 THIXO (handelsmerk van Rhône-Poulenc; afkorting van "colle à froid") gepolymeriseerd bij 25°C gedurende 24 uur.

2) schuim RTV (afkorting van "Room Temperature Vulcanizing", siliconenrubber) met 10% olie, gepolymeriseerd bij 150°C gedurende 1 uur, niet onderworpen aan extractie en

15

3) hetzelfde schuim RTV na extractie. Dit schuim is verkregen uitgaande, van handelsprodukten met de volgende aanduidingen:

- Rhodorsil 10558 (Rhône-Poulenc).

- Katalysator 10052 (14 gew.% van het voorgaande)

- Olie Rhodorsil 7-V-20 (hierboven aangegeven gewichtspercentage van Rhodorsil 10558)

20

1) CAF 3 THIXO

- Eigenschappen van het polymeer voor absorptie:

geëxtraheerd :

gewicht : 100 gram

schijnbaar volume : 97 cm³

25

vorm : cilinders met diameter van 6 mm en lengte van 20 mm

- Aanboden zwelmiddel (butaan):

gewicht : 300 gram

volume : 520 cm³

- Eigenschappen van polymeer na absorptie:

30

gewicht : 370 gram

schijnbaar volume : 565 cm³

vorm : vrijwel gelijkvormig aan die voor absorptie.

- Geabsorbeerd zwelmiddel :

gewicht : 270 gram

35

volume : 468 cm³

2) Schuim RTV niet geëxtraheerd

- Eigenschappen van het vaste polymeer voor absorptie:

gewicht : 100 gram

schijnbaar volume : 286 cm³

40

vorm : diabolos - grootste diameter 12 mm

kleinste diameter 8 mm

hoogte 20 mm

met "huid" op elke basis.

- Aanboden zwelmiddel (butaan):

45

gewicht : 400 gram

volume : 694 cm³

- Eigenschappen van het polymeer na absorptie:

gewicht : 443 gram

schijnbaar volume : 694 cm³

50

vorm : maximale zwelling in het middendeel

- Geabsorbeerd zwelmiddel :

gewicht : 343 gram

volume : 594 cm³

3) Schuim RTV geëxtraheerd

55

- Eigenschappen van het vaste polymeer voor absorptie:

gewicht : 100 gram

schijnbaar volume : 143 cm³

- vorm : diablo's: grote diameter 12 mm
kleine diameter 8 mm
hoogte 20 mm
met "huid" op elke basis (ontstaan tijdens de vormende bewerking
door contact met de koude vormwanden)
- 5 - Aangeboden zwelmiddel (butaan)
gewicht : 800 gram
volume : 1388 cm³
- 10 - Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:
gewicht : 825 gram
schijnbaar volume : 1356 cm³
vorm : maximale zwelling in het middendeel.
- Geabsorbeerd zwelmiddel:
gewicht : 725 gram
15 volume : 1256 cm³

V o o r b e e l d 1V.

Dit voorbeeld heeft betrekking op het geval dat het opgeslagen produkt vloeibaar pentaan is. Drie
20 vergelijkende proeven zijn uitgevoerd met dezelfde polymeren als in voorbeeld I bij 20°C en gedurende 20 uur.

1) CAF 3 THIXO

- Eigenschappen van het vaste polymeer voor absorptie:
geëxtraheerd
gewicht : 100 gram
25 schijnbaar volume : 98 cm³
vorm : cilinders : diameter 6 mm
lengte 20 mm
- Aangeboden zwelmiddel (pentaan):
gewicht : 200 gram
30 volume : 319 cm³
- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:
gewicht : 227 gram
schijnbaar volume : 301 cm³
vorm : vrijwel gelijkvormig met die voor absorptie.
- 35 - Geabsorbeerd zwelmiddel:
gewicht : 127 gram
volume : 203 cm³
- 2) Schuim RTV niet geëxtraheerd
- Eigenschappen van het vaste polymeer voor absorptie:
40 gewicht : 100 gram
schijnbaar volume : 286 cm³
vorm : diablo's : grote diameter 12 mm
kleine diameter 8 mm
lengte 20 mm
45 met "huid" op elke basis.

- Aangeboden zwelmiddel (pentaan):
gewicht : 400 gram
volume : 640 cm³
- 50 - Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:
gewicht : 400 gram
schijnbaar volume : 580 cm³
vorm : maximale zwelling in het middendeel
- Geabsorbeerd zwelmiddel:
gewicht : 300 gram
55 volume : 480 cm³

3) Schuim RTV geëxtraheerd

- Eigenschappen van het polymeer voor absorptie:

gewicht : 100 gram
 schijnbaar volume : 143 cm³
 vorm : diabolq's : grote diameter 12 mm
 kleine diameter 8 mm
 lengte 20 mm
 met "huid" op elke basis

- Aanbieden zwelmiddel (pentaan)

gewicht : 600 gram
 volume : 959 cm³

- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:

gewicht : 660 gram
 schijnbaar volume : 993 cm³
 vorm : maximale zwelling in het middendeel

- Geabsorbeerd zwelmiddel:

gewicht : 560 gram
 volume : 893 cm³

Uit de voorbeelden III en IV blijkt duidelijk het belang van de extractiebehandeling van de gebruikte polymeren. Het feit dat na een eerste absorptie een vergroting van de mate van absorptie van de polymeren wordt waargenomen kan veroorzaakt worden door de extractie met het zwelmiddel van in het polymeer aanwezige oplosbare stoffen die er meestal aan toegevoegd worden om het bepaalde mechanische of chemische eigenschappen te verlenen. Natuurlijk kan deze voorafgaande extractie geschieden met een andere stof dan butaan en een willekeurig aantal achtereenvolgende absorptie- en desorptiebehandelingen omvatten.

Uit deze voorbeelden blijkt tevens dat de hoeveelheid opgeslagen vloeistof varieert in afhankelijkheid van het gebruikte polymeer en tevens in afhankelijkheid van de samenhang van het polymeer. In het bijzonder blijkt dat de vullingsgraad van een polymerschuim met gesloten cellen steeds groter is dan die van een compact elastomeer. Tevens is gebleken dat macromoleculaire schuimsorten met gesloten cellen een tweede voordeel bieden, wat inhoudt dat het absorberen en het desorberen van de vloeistof sneller gaat dan met een massieve macromoleculaire verbinding.

Voor het bepalen of de hoeveelheid vloeistof die opgeslagen kan worden in een gegeven macromoleculair produkt niet alleen omgekeerd evenredig is met de afmetingen van het opslagreservoir die de zwelling kunnen tegengaan maar eveneens van de met de samenhang van de drager verbonden spanningen zijn ondermeer twee reeksen proeven gedaan, die zijn uitgevoerd uitgaande van vaste produkten van dezelfde stof, waarvan echter de uitwendige eigenschappen verschillend waren. In het eerste geval (voorbeeld V) waren van het schuim met gesloten cellen dat het vaste produkt vormde beide bases bedekt met een "huid", dit wil zeggen met een vlak oppervlak dat duidelijk minder soepel was dan een celvormig oppervlak, terwijl in het tweede geval (voorbeeld VI) één van de bases was bedekt met een huis en de ander werd gevormd door een celvormig oppervlak.

V o o r b e e l d V.

Bij deze proef is vloeibaar butaan bij 20°C gedurende 20 uur opgeslagen, waarvoor hetzelfde schuim RTV is gebruikt als in de voorgaande voorbeelden. De proefomstandigheden en de verkregen resultaten zijn de volgende:

- Eigenschappen van het vaste polymeer voor absorptie:

geëxtraheerd

gewicht : 100 gram
 schijnbaar volume : 143 cm³
 vorm : diabolq's : grote diameter 12 mm
 kleine diameter 8 mm
 hoogte 20 mm met "huid" op elke basis

- Aanbieden zwelmiddel:

gewicht : 800 gram
 volume : 1388 cm³

- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:

gewicht : 690 gram
 schijnbaar volume : 1122 cm³
 vorm : maximale zwelling in het middendeel

- Geabsorbeerd zwelmiddel:

gewicht : 590 gram
volume : 1022 cm³

5 Voorbeeld VI.

In dit voorbeeld heeft men een proef verricht gelijk aan die volgens voorbeeld III met het enige verschil dat één van de bases van het gebruikte vaste polymeer een huid had, terwijl de andere daarvan ontdaan was. Bij gebruik van dezelfde hoeveelheid butaan als hiervoor en onder dezelfde omstandigheden zijn de volgende

10 resultaten verkregen:

- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:

gewicht : 860 gram
schijnbaar volume : 1417 cm³
vorm : maximale zwelling tussen het middendeel en de basis zonder huid.

15 - Geabsorbeerd zwelmiddel:

gewicht : 760 gram
volume : 1317 cm³

20 Uit een vergelijking van deze resultaten met die van voorbeeld V blijkt dat de hoeveelheid vloeistof die opgeslagen kan worden door middel van deze werkwijze direct verband houdt met de samenhang van het bij de uitvoering van deze werkwijze gebruikte vaste polymeer.

Bij andere proeven is trouwens gebleken dat voor eenzelfde vast polymeer dat is gebruikt de hoeveelheid opgeslagen vloeistof afhangt van de som van de celvolumina per eenheid schijnbaar volume.

25 Verschillende proeven dienend ter illustratie van de verscheidenheid van uitvoeringsvormen worden beschreven in de volgende voorbeelden, hebben niet alleen betrekking op het opslaan in vloeibare vorm van verbindingen die verspreid moeten worden in gasvorm onder dezelfde temperaturomstandigheden, doch tevens op de conditionering van produkten die normaal vloeibaar zijn bij de beschouwde temperatuur en derhalve verspreid dienen te worden in vloeibare toestand. Deze proeven verschaffen dan ook belangrijke inlichtingen omtrent de rol van het gebruikte, vaste polymeer in het kader van de uitvinding. Bovendien blijkt daaruit dat de onderhavige werkwijze nog juist gebruikt kan worden voor het opslaan van vloeibare produkten die in vloeibare
30 vorm verspreid dienen te worden door verhoging van druk in het inwendige van de omhulling.

Voorbeeld VII.

35 Gebruikt vast polymeer : Viton (handelsmerk; dit is een fluorhoudend elastomeer op basis van een vinyliden-fluoride-hexafluorpropyleencopolymeer)

Opgeslagen produkt : aceton
opslagtemperatuur : 20°C
opslagduur : 20 uur

De omstandigheden en de resultaten van deze proef zijn de volgende:

40 - Eigenschappen van het vaste produkt voor absorptie:

niet geëxtraheerd :
gewicht : 200 gram
schijnbaar volume : 109 cm³
vorm : plaatjes : lengte 20 mm
45 breedte 20 mm
dikte 1 mm

- Aangeboden zwelmiddel:

gewicht : 200 gram
volume : 253 cm³

50 - Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:

gewicht : 324 gram
schijnbaar volume : 266 cm³
vorm : zwelling in dikte

- Geabsorbeerd zwelmiddel:

55 gewicht : 124 gram
volume : 157 cm³

V o o r b e e l d VIII.

- Gebruikt vast polymeer : natuurrubber
 opgeslagen zwelmiddel : hexaan
 5 temperatuur van de proef : 20°C
 duur van de proef : 20 uur
- De omstandigheden en de resultaten van de proef zijn de volgende:
- Eigenschappen van het vaste produkt voor de absorptie:
- 10 niet geëxtraheerd :
 gewicht : 100 gram
 schijnbaar volume : 107 cm³
 vorm : cirkelvormige ringen :
 buitendiameter : 10 mm
 binnendiameter : 3 mm
 15 dikte : 3 mm
- Aanboden zwelmiddel:
- gewicht : 200 gram
 volume : 303 cm³
- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:
- 20 gewicht : 270 gram
 schijnbaar volume : 364 cm³
 vorm : gelijkvormig aan die voor absorptie
- Geabsorbeerd zwelmiddel:
- 25 gewicht : 170 gram
 volume : 257 cm³

V o o r b e e l d IX.

- Gebruikt polymeer : CAF 3 THIXO
 30 - Zwelmiddel (opgeslagen produkt hexaan):
 temperatuur van de proef : 20°C
 duur van de proef : 20 uur
- De omstandigheden van deze proef en de verkregen resultaten zijn de volgende:
- Eigenschappen van het vaste produkt voor absorptie:
- 35 geëxtraheerd
 gewicht : 100 gram
 schijnbaar volume : 97 cm³
 vorm : cilinders : diameter 6 mm
 lengte 20 mm
- 40 - aangeboden zwelmiddel:
- gewicht : 300 gram
 volume : 455 cm³
- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:
- 45 gewicht : 468 gram
 schijnbaar volume : 504 cm³
 vorm : gelijkvormig met die voor absorptie
- Geabsorbeerd zwelmiddel:
- gewicht : 268 gram
 50 volume : 407 cm³

V o o r b e e l d X.

- Gebruikt polymeer : natuurrubber
 Zwelmiddel (opgeslagen vloeistof) : pentaan
 55 Temperatuur van de proef : 20°C
 Duur van de proef : 20 uur
- De omstandigheden van deze proef en de verkregen resultaten zijn de volgende:

- Eigenschappen van het vaste produkt voor absorptie:

niet geëxtraheerd

gewicht : 100 gram

schijnbaar volume : 108 cm³

5 vorm : cirkelvormige ringen:
buitendiameter : 10 mm
binnendiameter : 3 mm
dikte : 3 mm

- Aangeboden zwelmiddel:

10 gewicht : 100 gram

volume : 160 cm³

- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:

gewicht : 163 gram

schijnbaar volume : 208 cm³

15 vorm : gelijkvormig met die voor absorptie

- Geabsorbeerd zwelmiddel:

gewicht : 63 gram

volume : 100 cm³

20 V o o r b e e l d XI.

Vast polymeer : CAF 4 THIXO (handelsmerk van Rhône-Poulenc)

zwelmiddel : butaan

temperatuur van de proef : 20°C

25 duur van de proef : 20 uur

De omstandigheden van de proef en de verkregen resultaten zijn de volgende:

- Eigenschappen van het vaste produkt voor absorptie:

niet geëxtraheerd

gewicht : 100 gram

30 schijnbaar volume : 91 cm³

Vorm : cilinders : diameter 6 mm
lente 20 mm

- Aangeboden zwelmiddel:

gewicht : 200 gram

35 volume : 347 cm³

- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:

gewicht : 250 gram

schijnbaar volume : 351 cm³

vorm : gelijkvormig met die voor absorptie

40 - Geabsorbeerd zwelmiddel:

gewicht : 150 gram

volume : 260 cm³

V o o r b e e l d XII.

45

Vast polymeer : natuurrubber

Zwelmiddel : koolstofsulfide

Temperatuur van de proef : 20°C

Duur van de proef : 20 uur

50 De omstandigheden van de proef en de verkregen resultaten zijn als volgt:

- Eigenschappen van het vaste produkt voor absorptie:

niet geëxtraheerd

gewicht : 100 gram

schijnbaar volume : 107 cm³

55 vorm : cirkelvormige ringen:
buitendiameter : 10 mm
binnendiameter : 3 mm
dikte : 3 mm

- Aangeboden zwelmiddel;
 - gewicht : 400 gram
 - volume : 317 cm³
- Eigenschappen van het vaste produkt na absorptie:
 - 5 gewicht : 430 gram
 - schijnbaar volume : 309 cm³
 - vorm : gelijkvormig met die voor absorptie
- Geabsorbeerd zwelmiddel:
 - 10 gewicht : 330 gram
 - volume : 202 cm³

Conclusies.

1. Inrichting voor het in vloeibare toestand opslaan van koolwaterstoffen en koolwaterstofmengsels met
 - 15 een kookpunt omstreeks kamertemperatuur of lager, voorzien van een reservoir met één of meer toe- en afvoer-
openingen, waardoor de opgeslagen vloeistof kan ontwijken, welk reservoir ten minste ten dele is gevuld met
een vast polymeer, met het kenmerk, dat het polymeer in geringe mate verknoopt is en een glasovergangs-
temperatuur van ten hoogste 50°C heeft, ten opzichte van welk polymeer de te bewaren koolwaterstof zich
gedraagt als een zwelmiddel, dat het polymeer zich ten minste nabij een der afvoeropeningen bevindt en wel
 - 20 zodanig dat de opgeslagen vloeistof bij het uitstromen door die opening ten minste een laagje van het polymeer
moet passeren, welk reservoir ten minste ten dele is gevuld met de te bewaren koolwaterstof en dat de
oplosbaarheidsparameters van deze koolwaterstof en van het polymeer 0,2-2,0 van elkaar verschillen.
2. Inrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymeer tevoren onderworpen is aan een
minste één absorptie-desorptiecyclus met een overmaat van dezelfde vloeistof als die welke opgeslagen dient te
 - 25 worden.
3. Inrichting volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het polymeer een membraan vormt dat ten
minste een deel van de binnenwanden van het reservoir bedekt.
4. Inrichting volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het polymeer een membraan vormt dat is aangebracht
tussen de opgeslagen vloeistof en de of elke afvoeropening.
- 30 5. Inrichting volgens conclusie 1 of 2, gekenmerkt door een buisvormig element dat verbonden is met de of
elke afgifte-opening, welk buisvormig element ten minste één boring vertoont die afgesloten is met het
polymeer.
6. Werkwijze voor het vervaardigen van een inrichting volgens een van de voorgaande conclusies, met het
kenmerk, dat men in een van een of meer toe- en afvoeropeningen voorzien reservoir de vloeistof die opgeslagen
 - 35 dient te worden brengt en het vaste, zwelbare polymeer door polymerisatie in situ bereidt.

Hierbij 2 bladen tekeningen

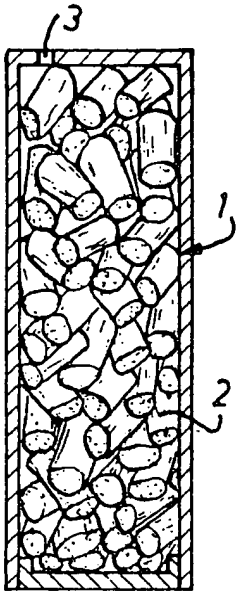


FIG. 1

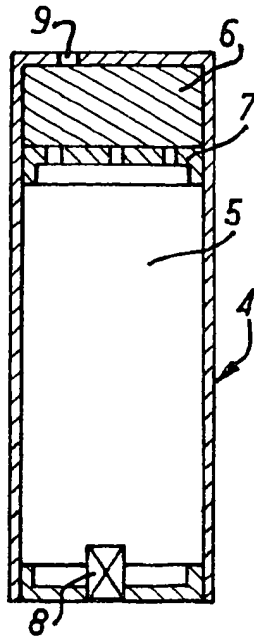


FIG. 2

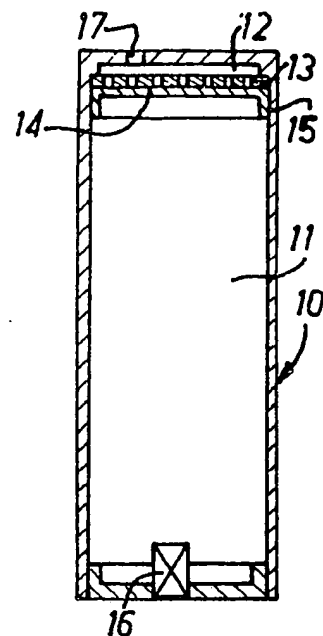


FIG. 3

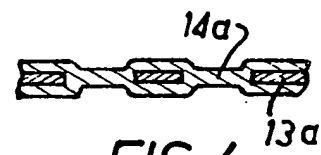


FIG. 4

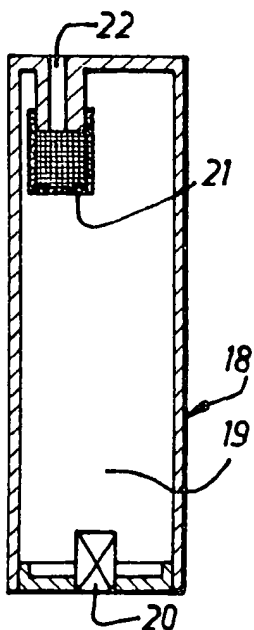


FIG. 5

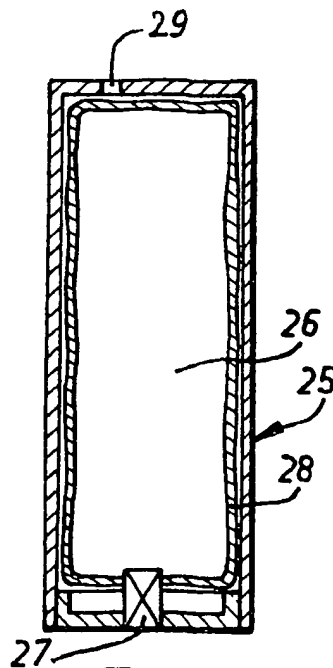


FIG. 6

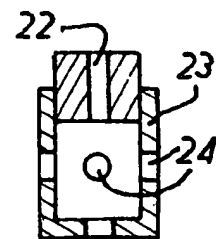


FIG. 7

